

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

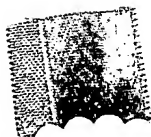
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-094721
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-094721]

出願人 日本財経株式会社
Applicant(s):

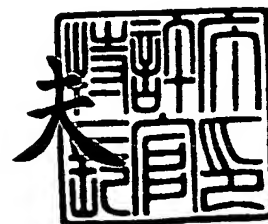
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2004年 3月12日

今井康夫



出証番号 出証特2004-301999

【書類名】 特許願

【整理番号】 MS-6513

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B27N 3/08
C08B 3/06
D21C 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都目黒区下目黒 6 丁目 1 5 番 2 0 - 1 0 1 号

【氏名】 松尾 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市浅間台 2 丁目 2 6 番 2 9 号

【氏名】 高村 孝次

【特許出願人】

【識別番号】 502231340

【氏名又は名称】 日本財経株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】**【識別番号】** 100085279**【弁理士】****【氏名又は名称】** 西元 勝一**【電話番号】** 03-3357-5171**【選任した代理人】****【識別番号】** 100099025**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福田 浩志**【電話番号】** 03-3357-5171**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006839**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セルロース成形品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コーンコブミールを 150～250℃及び 20～29 MPa の圧力容器内にて蒸煮した後、濾過装置にて濾過することにより得られた固形物を成形する成形工程を含むことを特徴とするセルロース成形品の製造方法。

【請求項 2】 前記成形工程が、前記固形物を第 1 の固形物と第 2 の固形物とに分割する分割工程と、前記第 1 の固形物を無水酢酸及び硫酸を加え脱水酢化处理した後、濾過装置にて固形物を除去して濾液を得る脱水酢化处理工程と、前記濾液と前記第 2 の固形物とを攪拌混合して液状生成物を得る攪拌混合工程と、を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のセルロース成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コーンコブミールを原料とする、生分解性を有するセルロース成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

生分解性プラスチックとは、使用している間は通常のプラスチックと同様に優れた機能を発揮し、使用後は微生物によって自然環境（例えば土壌中など）で速やかに分解され、最終的には土の有機成分や水及び二酸化炭素になるプラスチックのことをいい、現在廃棄物問題等で注目を浴びている。

【0003】

生分解性プラスチックとしては、これまでも各種の製品が発表されている。例えば、トウモロコシや馬鈴薯などのでんぷんを乳酸菌により発酵させて得た乳酸を脱水重合したポリ乳酸が挙げられ、農業用マルチフィルムやコンポストバッグなどに利用されているが、原材料価格や加工コストが高く、また将来の食料事情を考慮した場合、必ずしも合理的な方法とはいえない。

また、生分解性プラスチックとしてポリカプロラクトンも挙げられ、プラスチ

ックとしての物性や生分解性については満足する性能は得られるものの、価格が高く農業用資材などへの使用が難しく、医療用素材などに利用されているに過ぎない。

【0004】

さらに、生分解性プラスチックとしてトウモロコシでんぷんにポリエチレンを混練しただけのプラスチックも販売されているが、これはでんぷんなどの天然物由来の成分は生分解されるがポリエチレンはまったく変化（分解）しないことが明らかになっており、本来の意味での生分解性プラスチックではなく、こうした製品は価格は安い市場から駆逐されつつある。

【0005】

以上のように、これまでに発表されてきた生分解性プラスチックは、性能が思わしくなかったり、製造方法が複雑であり価格が高いことから普及が遅れている。しかし地球環境の保護の観点から今後の需要はますます拡大することが予想され、より性能が高く、よりコストの安い製品の出現が望まれている。

このような状況下、植物に多く含まれるセルロース又はその誘導体を主成分とする生分解性プラスチックも検討されているが、他の生分解性プラスチックと同様にコストが問題となっている。

【0006】

一方、コーンコブを乾燥破碎したコーンコブミールは、キノコ栽培の菌床や豆類の研磨材あるいは動物の営巣材料などに利用されているが、工業原料としての利用は極めて少なく、生産されるコーンコブの大半が廃棄物として捨てられており、その処理方法も焼却処分が中心のため環境を悪化させるなどの問題点も多く、コーンコブの有効利用も検討されている。

上述のように、コーンコブは廃棄されているがその成分の大半はセルロース（リグノセルロース及びヘミセルロース）であり、コーンコブを原料としてセルロース又はその誘導体等を主成分とする生分解性プラスチックを製造すれば、農業生産者が負担していた廃棄物処理費用が掛からず、原料の集荷等にほとんど労力を要しないため原材料費がゼロとなり、他の生分解性プラスチックと比較して価格競争力が高くなることが考えられる。

【0007】

しかし、こうした特徴を持ちながらこれまでにコーンコブを原料としたセルロース又はその誘導体等を主成分とする生分解性プラスチックが開発されなかった理由として、コーンコブの主成分であるリグノセルロースからリグニンを分離することが難しく、エステル化等に要するコストが多く掛かるためと考えられる。

これはコーンコブからセルロース又はその誘導体等を主成分とする生分解性プラスチックを製造するためには、リグノセルロースからリグニンを分離し、セルロース（高品質パルプ）を得る必要があるが、リグノセルロースからリグニンを分離するためには、コーンコブを石うすでたたき、アルカリで煮沸し、亜硫酸処理を施すという多工程を必要とすることに起因する（例えば、非特許文献1参照。）。。

【0008】

【非特許文献1】

「蒸煮・爆破処理による木材成分の総合利用と経済性」、「online」、森林総合研究所木材化工部、[平成15年3月13日検索]、インターネット
<URL:HYPERLINK <http://cs.ffpri.affrc.go.jp/fbd/kenmori/mori-26.html>
HYPERLINK <http://csffpriaffrcgojp/fbd/> <http://cs.ffpri.affrc.go.jp/fbd/kenmori/mori-26.html>>

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記課題を解決するためになされたものであり、従来廃棄されていたコーンコブミールを原料とする、生分解性を有するセルロース成形品を低コストで簡便に得ることができるセルロース成形品の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、下記の本発明により達成された。

即ち、本発明は、

<1> コーンコブミールを150～250℃及び20～29MPaの圧力容器

内にて蒸煮した後、濾過装置にて濾過することにより得られた固形物を成形する成形工程を含むことを特徴とするセルロース成形品の製造方法である。

【0011】

<2> 前記成形工程が、前記固形物を第1の固形物と第2の固形物とに分割する分割工程と、前記第1の固形物を無水酢酸及び硫酸を加え脱水酢化处理した後、濾過装置にて固形物を除去して濾液を得る脱水酢化处理工程と、前記濾液と前記第2の固形物とを攪拌混合して液状生成物を得る攪拌混合工程と、を含むことを特徴とする<1>に記載のセルロース成形品の製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のセルロース成形品の製造方法は、コーンコブミールを150～250℃及び20～29MPaの圧力容器内にて蒸煮（以下、「蒸煮処理」という場合がある。）した後、濾過装置にて濾過することにより得られた固形物を成形する成形工程を含むことを特徴とする。

【0013】

先ず、本発明における蒸煮処理について説明する。

本発明における蒸煮処理はコーンコブミール（コーンコブを乾燥破碎、粉末化したもの）に水を添加し、亜臨界（超臨界一步手前）状態である150～250℃及び20～29MPaの圧力容器内にて蒸煮する工程をいう。本発明における蒸煮処理により、従来は多工程を要したリグノセルロースからのリグニン分離が可能となる。

【0014】

前記蒸煮処理は、温度を150～250℃に、圧力を20～29MPaにする必要があり、温度を180～200℃に、圧力を25～28MPaにすることが好ましい。

また、水の添加量は、コーンコブミール100質量部に対して、10～1000質量部が好ましく、50～100質量部がより好ましい。

前記蒸煮処理は10～30分間行うことが好ましく、15～20分間行うことがより好ましい。

【0015】

更に、前記蒸煮処理では水と共に亜硫酸化合物をコーンコブミールに添加することができる。該亜硫酸化合物をコーンコブミールに添加することにより、蒸煮処理時間を短縮することができる。該亜硫酸化合物としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カルシウム等が挙げられる。

また、前記亜硫酸化合物の添加量は、コーンコブミール100質量部に対して、1～10質量部が好ましく、2～5質量部がより好ましい。

【0016】

前記蒸煮処理は図1に示すシリンダー内が圧力密閉されている押出機によって好適に実施される。図1は本発明における蒸煮処理を行う圧力容器の一例であるシリンダー内が圧力密閉されている押出機の部分断面図である。該押出機は基部に材料投入口2を有するシリンダー1と、材料投入口2から投入されたコーンコブミール及び水（以下、単に「材料」ということがある。）を混練（蒸煮）して先端側に押出しする螺旋状のフライト4を有するスクリュー3と、シリンダー1を加熱するヒーター5と、スクリュー3を回転するための電源（図示せず）に接続されたモータ7や原動歯車9及び従動歯車10を有する減速ギア8等の駆動手段6と、蒸煮され押出しされた生成物を取り出す取出口11と、シリンダー1及びヒーター5を覆う断熱保温材12等からなっている。なお、材料投入口2にはポンプ（図示せず）が取り付けられ、該ポンプより材料投入口2をとおしてシリンダー1内に材料が送り込まれる。また、スクリュー3の螺旋状のフライト4は、取出口11に近づくにつれてピッチが短くなっている。更に、シリンダー1のスクリュー3の先端部近傍には温度センサー13及び圧力センサー14が配設されている。

【0017】

図1に記載の押出機による蒸煮処理は以下の手順でおこなわれる。不図示のポンプより材料投入口2をとおしてシリンダー1内に材料を投入し、ヒーター5によりシリンダー1内の温度を目的の温度に調整する。更に、モータ7側からみてモータ7の回転軸を時計回りに回転させることにより、原動歯車9を時計回りに、従動歯車10を反時計回りに回転させ、更にスクリュー3を反時計回りに回転

させコーンコブミールを蒸煮しながら取出口 11 方向に押出す。スクリー 3 の螺旋状のフライト 4 は、取出口 11 に近づくにつれてピッチが短くなっているため、コーンコブミールは取出口 11 に近づくにつれ圧縮され所定の圧力がかかる。蒸煮処理が終了したコーンコブミールは取出口 11 から押出される。

本実施形態では温度センサー 13 及び圧力センサー 14 がシリンダー 1 のスクリー 3 の先端部近傍に配設されているが、温度センサー 13 の配設位置はシリンダー 1 の軸方向の中心部よりスクリー 3 の先端部側であればよく、圧力センサー 14 の配設位置はシリンダー 1 のスクリー 3 の先端部側 1/4 の空間であればよい。

【0018】

図 1 に記載の押出機による蒸煮処理を行う場合は、温度センサー 13 及び圧力センサー 14 で測定した温度及び圧力が、150～250℃、圧力：20～29 MPa の条件を満たしている必要がある。

【0019】

更に、図 1 に記載の押出機を 2 台以上直列に連結して蒸煮処理する方法、つまり第一の押出機で蒸煮され取出口 11 から押出されたコーンコブミールと水との混合物を直接第二の押出機の方法投入口 2 に投入し更に蒸煮する方法も好適に行われる。

図 1 に記載の押出機を 2 台以上直列に連結して蒸煮処理する場合、各押出機の蒸煮条件は、最後に連結した押出機の蒸煮条件が温度：150～250℃、圧力：20～29 MPa の条件を満たしていれば同一でも異なってもよい。各押出機の蒸煮条件が異なっている場合は、第一の押出機から最後に連結した押出機にすすむにつれて温度及び圧力が上昇していることが好ましい。

【0020】

上述のコーンコブミールの蒸煮処理により、リグノセルロースが分解して生成したポリフェノール（リグニンから変化することにより生成）及びセルロースと、可溶性のヘミセミロース（以下、「可溶性キシラン」という。）とが得られ、これを濾過装置にて濾過（濾過処理）することにより、セルロース（高品質パルプ）からなる固形物を得ることができる。一方、前記濾過処理により得られた可

溶性キシランを含む濾液は、キシロオリゴ糖の原料として有効利用できる。

尚、本発明においては、前記固形物に水洗い等の処理を施した後、後述する成形工程へと進むことが、前記固形物から不純物が除去できる点で好ましい。また、後述する第1の固形物は、脱水酢化处理する前に水洗いし、アルカリ分を除去する。

【0021】

上述の蒸煮処理により得られた固形物は後述する成形工程を経ることにより、セルロース成形品となる。

本発明における成形工程は、前記固形物を第1の固形物と第2の固形物とに分割する分割工程と、前記第1の固形物を無水酢酸及び硫酸を加え脱水酢化处理した後、濾過装置にて固形物を除去して濾液を得る脱水酢化处理工程と、前記濾液と前記第2の固形物とを攪拌混合して液状生成物を得る攪拌混合工程と、を含むことが好ましい。

【0022】

本発明における成形工程が上述の各工程を含むことにより、前記第1の固形物（セルロース）を脱水酢化处理工程を経ることにより得られた液状の酢酸セルロースと、第2の固形物（セルロース）とを攪拌混合工程で攪拌混合することにより得られる液状生成物を成形することとなる。前記液状生成物を成形すると、酢酸セルロースがバインダーとなり、セルロースの固化を促進させるとともに、化学糊等を用いなくて成形品が得られる。また、本発明によって得られたセルロース成形品を食品トレーや弁当容器等に用いる場合、防水作用を得るために行なう、ポリエチレン等の他の樹脂をコーティングする工程が不要となる。

以下、前記成形工程に含まれることが好ましい各工程について説明する。

【0023】

前記分割工程は、上述の蒸煮処理により得られた固形物を第1の固形物と第2の固形物とに分割する工程で、前記第1の固形物は後述する脱水酢化处理工程を経ることにより酢酸セルロースとなる。

前記分割工程で分割される第1の固形物の、第1の固形物と第2の固形物の総和に対する比率は、5～30質量%であることが好ましく、8～20質量%であ

ることがより好ましく、10～15質量%であることが更に好ましい。前記比率が5～30質量%であると、セルロースの固化を促進させる、化学糊等を用いなくて成形品が得られる、及び他の樹脂をコーティングする工程が不要となる、という効果がより顕著となる。

【0024】

前記脱水酢化処理工程は、セルロースからなる第1の固形物に脱水酢化処理を施す工程である。

前記第1の固形物（セルロース）は、水酸基同士が結合する水素結合をおこし、結晶化してしまい、水にも溶剤にも溶けない状態となっている。そこで、後述する脱水酢化処理を行い、分子内の水酸基の一部を酢酸基に変えることにより、水にも溶剤にも可溶でプラスチック化された酢酸セルロースが得られる。

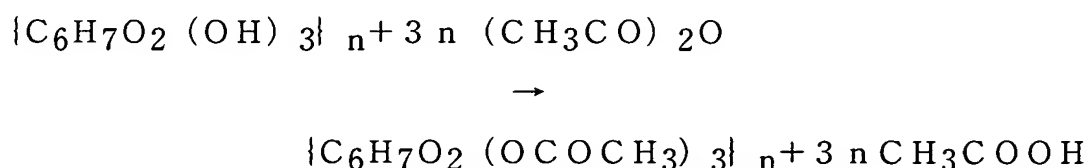
本発明においては、前記酢酸セルロースの酢化度は50～70%であることが好ましく、55～60%であることがより好ましい。前記酢酸セルロースの酢化度が50～70%であると、セルロースの固化を促進させる、化学糊等を用いなくて成形品が得られる、及び他の樹脂をコーティングする工程が不要となる、という効果がより顕著となる。

【0025】

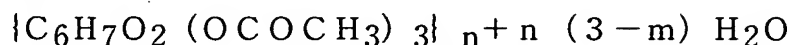
前記脱水酢化処理は、攪拌装置を備えた圧力容器内で、セルロースに無水酢酸及び硫酸を加えて反応させ、セルロースの水素結合のもとになる水酸基を酢酸基に置換するもので、重合度をn、置換度をmとしたとき、下記反応式（1）及び（2）によって表される。

【0026】

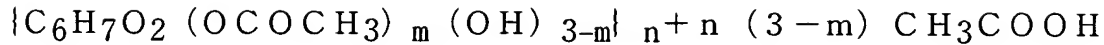
反応式（1）



反応式（2）



→



【0027】

反応式(1)は、セルロースと無水酢酸とが反応して完全に酢酸基に置換された酢酸セルロースと酢酸が生成していることを示している。

一方、反応式(2)は、反応式(1)で生成した酢酸セルロースと水とが反応して、置換度mの酢酸セルロースと酢酸が生成していることを示している。前記反応式(1)及び(2)で生成した酢酸は再利用することができる。

【0028】

前記脱水酢化处理は以下の手順で行うことができる。

先ず前記濾過処理により得られた第1の固形物(セルロース)に、硫酸及び無水酢酸を添加し反応させ、得られた反応生成物から脱水装置にて酢酸を除去(回収)し乾燥させる。以上の手順で酢酸セルロースが得られる。

また、硫酸の添加量は乾燥セミロース100質量部に対して、1～10質量部が好ましく、3～5質量部がより好ましい。無水酢酸の添加量は1～20質量部が好ましく、5～10質量部がより好ましい。

更に、酢酸も好ましく添加することができ、その添加量はセミロース100質量部に対して、1～10質量部が好ましく、3～5質量部がより好ましい。

【0029】

前記脱水酢化处理条件としては、圧力は5～15MPaであることが好ましく、8～10MPaであることがより好ましい。温度は60～100℃であることが好ましく、70～90℃であることがより好ましい。攪拌速度は毎分30～100回転が好ましく、毎分40～60回転がより好ましい。また、酢化度50～70%の酢酸セルロースを得るという点で、処理時間は15～30時間が好ましく、20～24時間がより好ましい。

【0030】

前記脱水酢化处理により得られた酢酸セルロースを濾過装置にて濾過(濾過処理)することにより、液体の酢酸セルロースと固体の酢酸セルロースに分離される。前記液体の酢酸セルロースは、後述する攪拌混合工程において、前記第2の

固形物と攪拌混合し、液状生成物となる。一方、前記固体の酢酸セルロースは、生分解性プラスチックとして有効利用できる。

【0 0 3 1】

前記攪拌混合工程は、前記脱水酢化処理工程で得られた液体の酢酸セルロースと前記第 2 の固形物とを攪拌混合し、液状生成物を得る工程である。その際、前記第 2 の固形物は脱水処理を施してから、液体の酢酸セルロースと攪拌混合することが好ましい。

前記前記攪拌混合は以下の手順で行なわれることが好ましい。

- ①前記液体の酢酸セルロースと前記第 2 の固形物とを、適量の水を加えながら、パルパー（固形パルプをときほぐしながら、分散させる器具）等により、混練し、パルプ液を調製する。
- ②パルプ液の濃度を確認し、濃度が適切な範囲となるように、水を加える。
尚、前記パルプ液の濃度は、1 0 ～ 5 0 質量%が好ましく、2 0 ～ 3 0 質量%がより好ましい。
- ③真空ポンプ等で、水分量を調節する。

【0 0 3 2】

前記成形工程における成形方法としては、特に限定されるものではないが、以下に説明する直圧成形が好ましい。

前記直圧成形方法の一例を図 2 及び図 3 を用いて説明する。図 2 及び図 3 は直圧成形方法の一例を説明するための概略図で、図 2 は金型が開いたとき、図 3 は型締めしたときのものである。

図 2 に示す直圧成形機は、コア金型取り付け盤 3 2 に取り付けられたコア金型 2 0 と、キャビ金型取り付け盤 3 4 に取り付けられたキャビ金型 2 2 とからなり、コア金型 2 0 には押出しピン 3 0 が設置され、キャビ金型 2 2 には澆金網 2 4 がキャビ金型 2 2 と一定の間隔を生ずるように設置されている。また、コア金型 2 0 及びキャビ金型 2 2 にはそれぞれヒーター 2 8 が設置されている。

【0 0 3 3】

図 2 に示す直圧成形機による成形では、先ずコア金型 2 0 及びキャビ金型 2 2 を 7 0 ～ 1 5 0 ℃、好ましくは 9 0 ～ 1 2 0 ℃に調節し、不図示の液状生成物供

給手段で、本発明にかかる液状生成物 26 を漉金網 24 の凹部に供給する。供給された液状生成物 26 の内、漉金網 24 を通って漉金網 24 の外側に出た液状生成物 26 は不図示の回収手段により回収される。回収後、キャビ金型 22 を移動し型締めする。

尚、回収された液状生成物 26 は前記脱水酢化处理における液体の酢酸セルロースと混合し、再利用できる。

【0034】

図 3 は型締めした状態を示す。図 3 に示すように型締めした状態で液状生成物 26 を固化させる。型締め力は、成型品の形状・構造によって異なるが、一般的には 10 t 程度が好ましい。また、型締め時間は、1～10 分であることが好ましく、3～5 分であることがより好ましい。

尚、図 3 において図 2 と同一のものには同一の符号を付し、説明を省略した。

【0035】

液状生成物 26 を固化させた後、再びキャビ金型 22 を移動し金型を開ける。その際、固化した液状生成物 26 はコア金型 20 に付着した状態であるので、押しピン 30 を押出すことにより、固化した液状生成物 26 が得られる。得られた液状生成物 26 は、加熱乾燥後、トリミング仕上げ、及び内面塗装を施し、プレス金型等でバリを取るにより、セルロース成形品となる。以上の動作は繰り返し行なえる。

【0036】

上述の直圧成形は、液状生成物 26 を漉金網 24 の凹部に供給し、コア金型 20 で搾る漉・脱水工程と、硬化温度に達しているコア金型 20 及びキャビ金型 22 による熱形状固定・熱硬化工程とが同時に行なえることから、成形時間が短縮でき、簡便にセルロース成形品が得られる。

得られたセルロース成形品は、生分解性を有し、食品トレーや弁当箱等に好ましく用いられる。

【0037】

【発明の効果】

本発明は、従来廃棄されていたコーンコブミールを原料とする、生分解性を有

するセルロース成形品を低コストで簡便に得ることができるセルロース成形品の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における蒸煮処理を行う圧力容器の一例であるシリンダー内が圧力密閉されている押出機の部分断面図である。

【図2】 直圧成形方法の一例を説明するための概略図で、金型が開いたときの状態を示す。

【図3】 直圧成形方法の一例を説明するための概略図で、型締めしたときの状態を示す。

【符号の説明】

- 1 シリンダー
- 2 材料投入口
- 3 スクリュー
- 4 螺旋状のフライト
- 5 ヒーター
- 6 駆動手段
- 7 モーター
- 8 減速ギア
- 9 原動歯車
- 10 従動歯車
- 11 取出口
- 12 断熱保温材
- 13 温度センサー
- 14 圧力センサー
- 20 コア金型
- 22 キャビ金型
- 24 澆金網
- 26 液状生成物
- 28 ヒーター

3 0 押出しピン

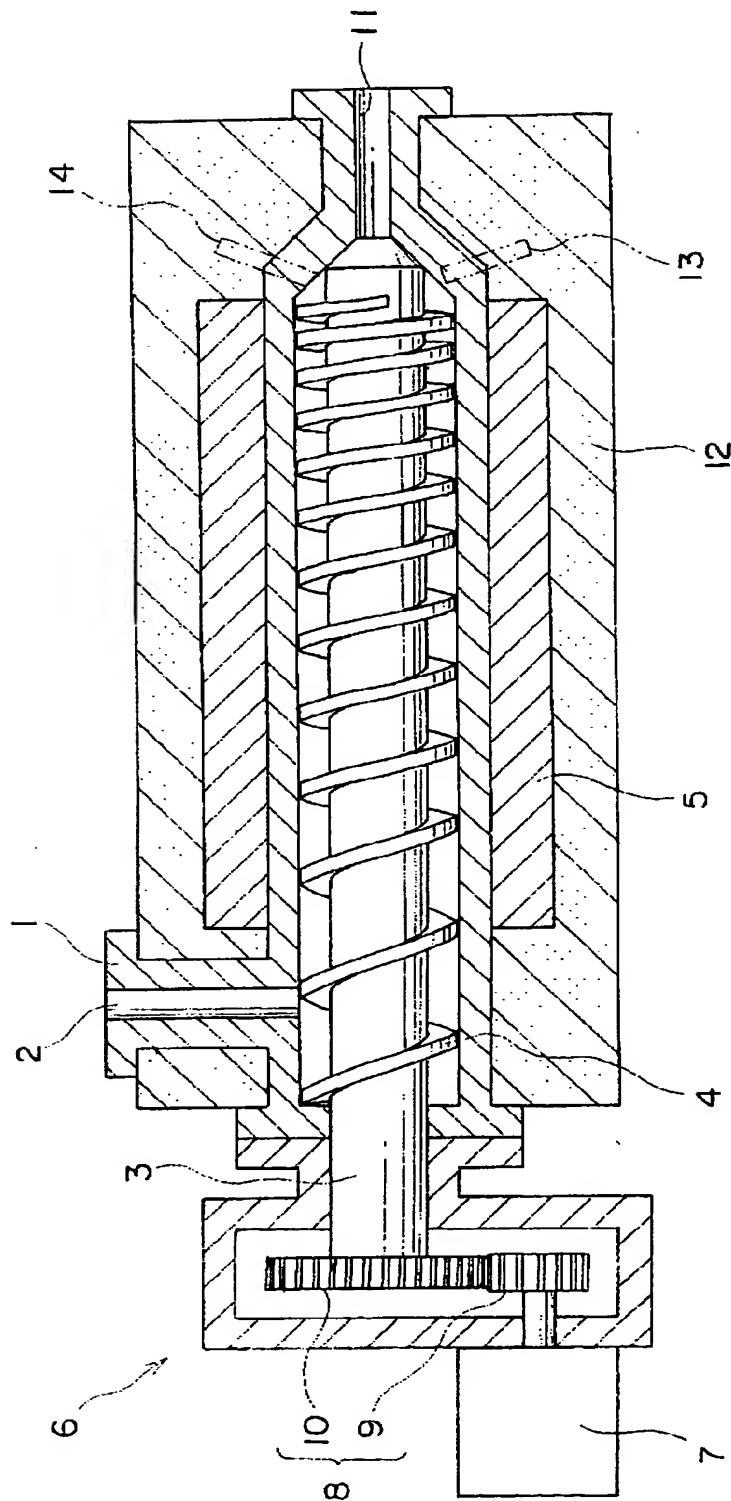
3 2 コア金型取り付け盤

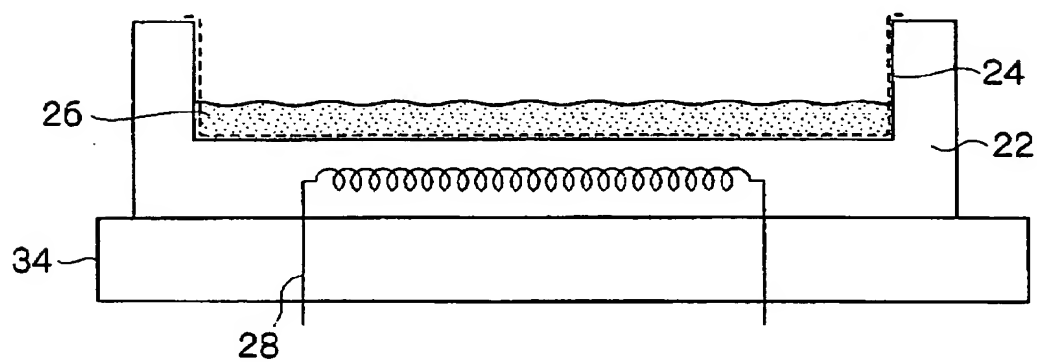
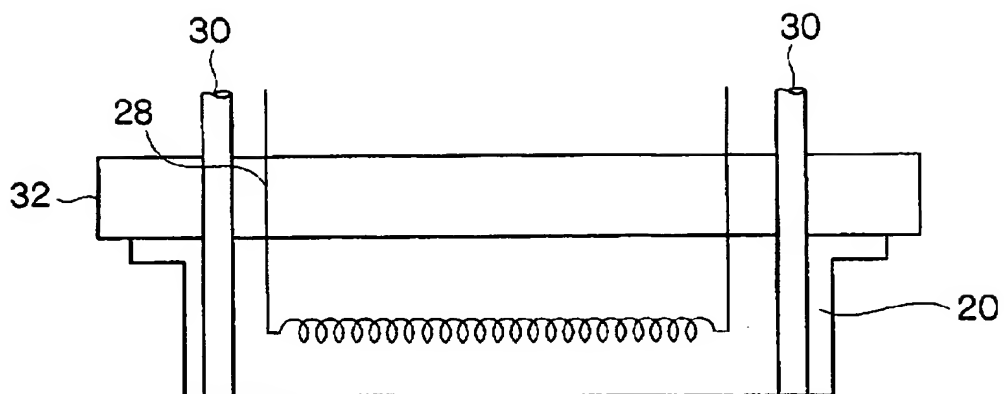
3 4 キャビ金型取り付け盤

【書類名】

図面

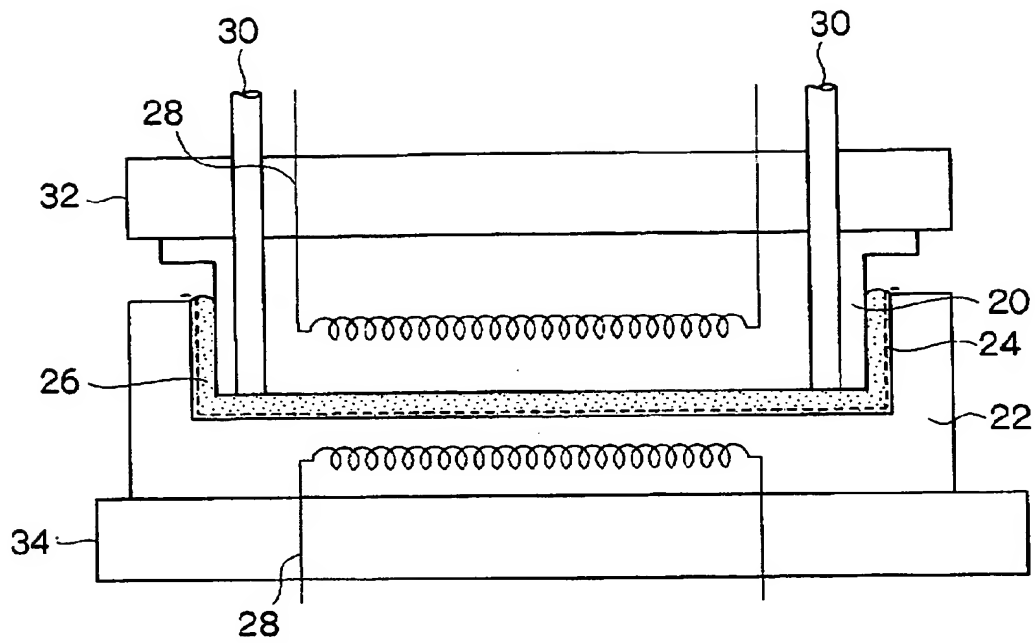
【図 1】







【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来廃棄されていたコーンコブミールを原料とする、生分解性を有するセルロース成形品を低コストで簡便に得ることができるセルロース成形品の製造方法を提供する。

【解決手段】 コーンコブミールを 1 5 0 ～ 2 5 0 ℃及び 2 0 ～ 2 9 M P a の圧力容器内にて蒸煮した後、濾過装置にて濾過することにより得られた固形物を成形する成形工程を含むことを特徴とするセルロース成形品の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 4 7 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 2 3 1 3 4 0]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 2 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区上大崎 2 丁目 2 4 番 1 号

氏 名

日本財経株式会社